




Removal of pigment-containing residues in the pharmaceutical or cosmetics industry

Patent number: AU6565700
Publication date: 2001-02-19
Inventor: BRAGULLA SIEGFRIED; SERVE WILFRIED
Applicant: HENKEL ECOLAB GMBH AND CO OHG
Classification:
- international: C11D3/37; C11D3/33; C11D3/20
- european: C11D3/20E5; C11D3/33; C11D3/37B8
Application number: AU20000065657D 20000722
Priority number(s): DE19991036179 19990731; WO2000EP07051 20000722

Also published as:

 WO0109275 (A1)
 EP1200544 (A1)
 DE19936179 (A1)

Abstract not available for AU6565700

Abstract of corresponding document: **DE19936179**

The invention relates to cleaning material formulations and the use thereof in the removal of pigment-containing residues which arise during the production or filling of pharmaceutical or cosmetic preparations. Said formulations are based on one or several constituents with complex-forming properties selected from the following groups: amino carboxylic acids, polyamino acids, P-free carboxylic acids and the salts thereof.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

THIS PAGE BLANK (USPTO)

BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 199 36 179 A 1**

⑤① Int. Cl. 7:
C 11 D 1/94

⑲ Aktenzeichen: 199 36 179.7
⑳ Anmeldetag: 31. 7. 1999
㉓ Offenlegungstag: 8. 2. 2001

DE 199 36 179 A 1

⑦① Anmelder:

Henkel-Ecolab GmbH & Co oHG, 40589 Düsseldorf,
DE

⑦② Erfinder:

Bragulla, Siegfried, 40789 Monheim, DE; Serve,
Wilfried, 51371 Leverkusen, DE

⑤⑥ Entgegenhaltungen:

DE 43 10 995 A1
DE 42 40 695 A1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

⑤④ Entfernung pigmenthaltiger Rückstände in der pharmazeutischen oder kosmetischen Industrie

⑤⑦ Reinigungsmittelformulierungen und deren Verwendung zur Entfernung pigmenthaltiger Rückstände, die bei der Herstellung oder Abfüllung von pharmazeutischen oder kosmetischen Präparaten auftreten.

BEST AVAILABLE COPY

DE 199 36 179 A 1

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft die Verwendung von Reinigungsmittelformulierungen in der pharmazeutischen und kosmetischen Industrie, zur Entfernung pigmenthaltiger Rückstände, die bei der Herstellung oder Abfüllung von pharmazeutischen oder kosmetischen Präparaten auftreten.

In der pharmazeutischen und kosmetischen Industrie verwendet man zur Reinigung von Oberflächen im Produktions- und Abfüllbereich üblicherweise hochalkalische und saure Reiniger im automatischen CIP-Verfahren (Cleaning in Place) oder im Umpump- oder Tauchverfahren.

Dabei werden im CIP-Verfahren üblicherweise Reinigungslösungen im Kreislauf gepumpt und beispielsweise zur effektiven Reinigung von Tanks über Spritzköpfe, die im Tank bereits installiert sind, versprüht.

Im Umpumpverfahren werden Reinigungslösungen mit einer Fließgeschwindigkeit von durchschnittlich 1,5 bis 4 m/sec in geschlossenen Kreisläufen umgepumpt. Im Tauchverfahren werden kleine, demontierte Anlagenteile oder sonstige Gegenstände in Behältern, wie beispielsweise Wannen, in Reinigungslösungen getaucht. Nach dem Einweichen der Rückstände werden die gelösten Bestandteile mit klarem Wasser abgespült.

Zur Steigerung der Reinigungsleistung, insbesondere, wenn stark fetthaltige Verbindungen aus den Produktionsanlagen entfernt werden müssen, verwendet man stark tensidhaltige Reiniger. Die tensidhaltigen Reiniger haben dabei die Aufgabe, die Fettrückstände von den Oberflächen der Produktionsanlagen zu lösen, in der wäßrigen Reinigungslösung stabil zu emulgieren und somit aus den Produktionsanlagen auszuspülen.

Im Falle der Entfernung von Rückständen, die bei der Herstellung pigmenthaltiger Produkte (wie sie in kosmetischen und pharmazeutischen Produkten verwendet werden) auftreten, reicht die Reinigungskraft üblicher Tensidmischungen nicht aus.

Die in den pigmenthaltigen Produkten der pharmazeutischen und kosmetischen Industrie enthaltenen Pigmente bestehen aus organischen und anorganischen Substanzen, wie z. B. Eisenoxid, Titandioxid, Zinkoxid, organische Farbstoffe. Verwendung finden diese Pigmente in Produkten wie Sonnenschutzcremes, Babycremes, Wimperntuschen sowie für Film- oder Lacktabletten oder Dragees.

Sehr viele dieser Cremes und Lotionen enthalten als weitere Komponente unterschiedliche Öle und Fette, wie z. B. Paraffinöl, Silikonöl, Vaseline, Wollwachs oder native Öle im Gemisch mit Emulgatoren und demineralisiertem Wasser.

Die in den pharmazeutischen und kosmetischen Präparaten vorliegenden Kombinationen von Pigmenten und Fetten und Ölen führt im Produktions- und Abfüllbereich zu großen Rückstandsproblemen. Die Pigmente bleiben nach gründlicher, chemischer Reinigung mit üblichen, alkalischen bzw. sauren, tensidhaltigen Reinigern auf den zu reinigenden Oberflächen als dünner Film zurück. Dieser Film läßt sich nach der chemischen Reinigung nur durch manuelles Abwischen entfernen.

Dies hat Nachteile wie personal-, zeit- und damit kostenintensive Reinigungsaktionen zur Folge, da nach jeder Produktionscharge aus hygienischen Gründen die gesamte Prozeßlinie gründlich gereinigt werden sollte, um mikrobiologisches Wachstum zu vermeiden. Besonders beim Produktwechsel auf einer Produktionsanlage müssen alle Rückstände des vorherigen Produktionsablaufes gründlich durch chemische Reinigung entfernt werden, um eine Kontamination der nachfolgenden Produktionscharge mit Resten der Vorproduktion zu vermeiden.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, Reinigungsmittel für die pharmazeutische und kosmetische Industrie zur Verfügung zu stellen. Diese Reinigungsmittel sollten ein gutes Reinigungsvermögen bei der Entfernung pigmenthaltiger Rückstände, die im Produktions- und Abfüllbereich der kosmetischen und pharmazeutischen Industrie anfallen, aufweisen.

Dementsprechend betrifft die vorliegenden Erfindung die Verwendung von Reinigungsmittelformulierungen basierend auf einer oder mehreren Komponenten mit komplexbildenden Eigenschaften ausgewählt aus den Gruppen der Aminosäuren, Polycarbonsäuren und P-freien Carbonsäuren und deren Salzen zur Entfernung von pigmenthaltigen Rückständen, die bei der Herstellung oder Abfüllung von pharmazeutischen oder kosmetischen Präparaten auftreten, wobei die Komponenten mit komplexbildenden Eigenschaften vorzugsweise ausgewählt sind aus Nitrilotriessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Methylglycindiessigsäure, Glucosäure, Zitronensäure, Dicarboxymethyl-L-glutaminsäure, Serindiessigsäure, Imidosuccinsäure, und der Gruppe der Polycarbonsäuren sowie jeweils deren Salzen.

Als Polycarbonsäuren kommen beispielsweise Polyacrylsäuren und Copolymere aus Maleinsäureanhydrid und Acrylsäure sowie die Natriumsalze dieser Polymersäuren in Betracht. Handelsübliche Produkte sind z. B. Sokalan® CP 5 und PA 30 von BASF, Alcosperse® 175 und 177 von Alco, LMW® 45 N und SPO2 ND von Norsohaas. Zu den geeigneten nativen Polymeren gehören beispielsweise oxidierte Stärke (z. B. DE 42 28 786) und Polyaminosäuren wie Polyglutaminsäure oder Polyasparaginsäure, z. B. der Firmen Cygnus, Bayer, Rohm & Haas, Rhône-Poulenc oder SRCHEM.

Besonders bevorzugt ist es, wenn die Reinigungsmittelformulierungen als Komponenten mit komplexbildenden Eigenschaften eine oder mehrere Komponenten ausgewählt aus Nitrilotriessigsäure, Polyasparaginsäure oder eine Polycarbonsäure, die vorzugsweise auf Polymerisation von Asparaginsäure mit anderen Carbonsäuren zurückgeht, und Glucosäure, enthält.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Reinigungsmittelformulierungen enthalten vorzugsweise zusätzlich nichtionisches Tensid, wobei das nichtionische Tensid vorzugsweise ausgewählt ist aus der Gruppe alkoxylierter Fettalkohole, die gegebenenfalls endgruppenverschlossen sind und/oder der Alkylpolyglycoside und/oder alkoxylierter Fettamine.

Als alkoxylierte Fettalkohole kommen beispielsweise C₈-C₁₈-Alkylpolyäthylenglykolpolypropylenglykolether mit jeweils bis zu 8 Mol Ethylenoxid (= EO)- und Propylenoxid (= PO)-Einheiten im Molekül, in Frage. Außerdem hat der Zusatz von mit 30 EO-Gruppen ethoxyliertem Talgalkohol sowie der Zusatz von mit 5 EO-Gruppen ethoxyliertem Oleyl-Cetylalkohol positiven Einfluß auf das Reinigungsergebnis gezeigt. Man kann aber auch andere bekannte nichtionische Tenside verwenden, wie z. B. C₁₂-C₁₈-Alkylpolyäthylenglykolpolybutylenglykolether mit jeweils bis zu 8 Mol Ethylenoxid- und Butylenoxideinheiten im Molekül sowie endgruppenverschlossene Alkylpolyalkylenglykolmischether. Als alkoxylierte Fettamine kommen beispielsweise mit 8-16 EO-Gruppen ethoxylierte C₈-C₁₈-Alkylamine in Betracht.

Die erfindungsgemäß zu verwendenden Reinigungsmittelformulierungen enthalten in einer ebenfalls bevorzugten Ausführung zusätzlich Alkalitätsspende. Dabei kommen vorzugsweise Alkalihydroxide in Betracht. Der Anteil in den Reinigungsmittelformulierungen liegt bevorzugt bei 2-50 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Reinigungsmittelformulierungen. Die anwendungsfertige Reinigungslösung weist einen pH-Wert von 8 bis 14, vorzugsweise 10 bis 13 auf.

Bei der erfindungsgemäßen Verwendung werden die Komponenten mit komplexbildenden Eigenschaften und die nichtionischen Tenside gegebenenfalls zusammen mit weiteren Hilfsstoffen, wie Lösungsvermittlern, entweder

- a) in einer einzigen vorzugsweise alkalischen Reinigungsmittelformulierung konfektioniert, die nach Verdünnen mit Wasser um einen Verdünnungsfaktor die Reinigungslösung ergibt, oder
- b) separat in zwei verschiedenen Reinigungsmittelformulierungen untergebracht, die zur Herstellung der Reinigungslösung mit Wasser um einen gleichen oder zwei verschiedene Verdünnungsfaktoren verdünnt und zusammengebracht werden, oder zuerst zusammengebracht und dann um einen Verdünnungsfaktor mit Wasser verdünnt werden.

so daß in der anwendungsfertigen Reinigungslösung 0,025 bis 50 g/L, vorzugsweise 0,25 bis 10 g/L Komponenten mit komplexbildenden Eigenschaften und 0,05 bis 5 g/L, vorzugsweise 0,5 bis 2 g/L nichtionisches Tensid, bezogen auf die gesamte Reinigungslösung, enthalten sind.

Der Anteil an Komponenten mit komplexbildenden Eigenschaften liegt bei der Verwendung von einer einzigen Formulierung vorzugsweise zwischen 1 und 75 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Reinigungsmittelformulierung, während der Anteil an nichtionischen Tensiden bei der Verwendung von einer einzigen Formulierung vorzugsweise zwischen 2 und 50 Gew.-% bezogen auf das Gesamtgewicht der Reinigungsmittelformulierung liegt.

Bei Verwendung von zwei Formulierungen sind die entsprechenden Mengen an nichtionischen Tensiden und Komplexbildnern in getrennten Reinigungsmittelformulierungen enthalten. Die Formulierung mit dem nichtionischen Tensid ist vorzugsweise alkalisch eingestellt.

Gegenstand der Erfindung ist auch eine Reinigungsmittelformulierung auf Basis von Polyasparaginsäure, vorzugsweise in Mengen von 0,5 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Reinigungsmittelformulierung, und Glucosäure, vorzugsweise in Mengen von 0,5 bis 45 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Reinigungsmittelformulierung, die gegebenenfalls zusätzlich nichtionisches Tensid enthält, das vorzugsweise ausgewählt ist aus der Gruppe alkoxylierter Fettalkohole, die gegebenenfalls endgruppenverschlossen sind und/oder der Alkylpolyglycoside und/oder alkoxylierter Fettamine.

In einer bevorzugten Ausführung sind in der Reinigungsmittelformulierung ein oder mehrere Alkalitätsspende, vorzugsweise Alkalihydroxide, enthalten.

Die erfindungsgemäße Verwendung der beschriebenen Reinigungsmittelformulierungen in der pharmazeutischen und kosmetischen Industrie weist eine Reihe von Vorteilen auf.

So können durch die erfindungsgemäße Verwendung der beschriebenen Reinigungsmittelformulierungen die für die pharmazeutische und kosmetische Industrie spezifischen Verunreinigungen, insbesondere pigmenthaltige mit Ölen und Fetten gemischten Rückstände, von Oberflächen entfernt werden.

Daraus ergeben sich Vorteile für den Produktions- und Abfüllprozess von kosmetischen und pharmazeutischen Produkten.

Es ist kein manuelles Nachwischen der Oberflächen zur Entfernung von pigmenthaltigen Rückständen erforderlich. Dies führt zur Reduzierung von Zeit-, Personal- und Kostenaufwand für die Reinigungszyklen.

Dadurch wird eine Prozessoptimierung im Produktions- und Abfüllbereich der pharmazeutischen und kosmetischen Industrie erreicht. Die Produktionszyklen können erhöht werden.

Beispiele

Um die unterschiedliche Wirksamkeit von Reinigungsmittelformulierungen gegenüber Verschmutzungen, die für die pharmazeutische und kosmetische Industrie typisch sind, herauszuarbeiten, wurde folgender Test durchgeführt:

Edelstahlbleche (5 x 10 cm) wurden für den Test vorbereitet, indem auf einer Seite des Prüfbleches 0,4 bis 0,5 g von Standardschmutz aufgetragen wurde und man anschließend den Belag für 24 Stunden bei 25°C trocknen ließ. Als Standardschmutz kamen zum einen ein Eisenoxid-haltiges Make up (Pigmentcreme 1) und zum anderen ein Titandioxid-haltiges Make up (Pigmentcreme 2) zum Einsatz.

Der Reinigungsversuch erfolgte durch Tauchen der so vorbereiteten Prüfobjekte in einer vollautomatischen Tauchapparatur in die verschiedenen Reinigungslösungen bei Temperaturen von 80°C für 20 Minuten. Die Ermittlung der Belagsablösung wurde gravimetrisch durchgeführt.

Die in der folgenden Tabelle dargestellten Formulierungen wurden durch Verdünnen mit Wasser auf Anwendungskonzentration in eine Reinigungslösung überführt, deren Reinigungsleistung im Versuch ermittelt wurde.

Tabelle 1

Reinigungsleistung unterschiedlich zusammengesetzter Formulierungen gegenüber für die kosmetische Industrie üblichen Verunreinigungen

Inhaltsstoffe	Beispiele / Wirkstoffanteil in Gew%						
	Vgl. 1	Vgl. 2	Vgl. 3	Vgl. 4	Bspl. 1	Bspl. 2	Bspl. 3
NaOH	25	20	25	50	25	25	50
NTA	0	0	0	0	4	0	0
EDTA	0	0	0	0	0	12	0
Gluconsäure	0	0	0	0	5	25	25
Hydroxyethandiphosphonat (Na-Salz)	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Polyasparaginsäure	0	0	0	0		5	20
Fettalkohol C ₁₂₋₁₈ 9 EO				16,5			
Butylether							
Fettalkohol C ₁₂₋₁₈ 5 EO +4 PO	15	15	15		15	15	15
Kokosamin – 12 EO	0	0	0	16,5	0	5	5
Alkylglucosid	2	1	2	0	5	0	0
Rest auf 100 %	Demineralisiertes Wasser						
AW-Konzentration (%)	4	4	4	4	4	4	4
Pigmententfernung							
Creme 1	11,3	1,6	11,8	16,4	78	98,5	98,7
Creme 2	12,6	2,8	12,6	19,3	89	99,6	99,6

Vgl. 1 bis 4 = Vergleichsbeispiele

Bspl. 1 bis 3 = Erfindungsgemäße Beispiele

Patentansprüche

1. Verwendung von Reinigungsmittelformulierungen basierend auf einer oder mehreren Komponenten mit komplexbildenden Eigenschaften ausgewählt aus den Gruppen der Aminocarbonsäuren, Polyaminosäuren und P-freien Carbonsäuren und deren Salzen zur Entfernung von pigmenthaltigen Rückständen, die bei der Herstellung oder Abfüllung von pharmazeutischen oder kosmetischen Präparaten auftreten.
2. Verwendung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten mit komplexbildenden Eigenschaften ausgewählt sind aus Nitrilo-Triessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Methylglycindiessigsäure, Gluconsäure, Zitronensäure, Dicarboxymethyl-L-glutaminsäure, Serindiessigsäure, Imidosuccinsäure und der Gruppe der Polycarbonsäuren sowie jeweils deren Salzen.
3. Verwendung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß in den Reinigungsmittelformulierungen als Komponente mit komplexbildenden Eigenschaften Polycarbonsäure enthalten ist.
4. Verwendung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Polycarbonsäure auf Polymerisation von Asparaginsäure mit anderen Carbonsäuren zurückgeht.
5. Verwendung nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Polycarbonsäure Polyasparaginsäure ist.
6. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß in den Reinigungsmittelformulierungen als Komponente mit komplexbildenden Eigenschaften Gluconsäure enthalten ist.

7. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1-6, dadurch gekennzeichnet, daß in den Reinigungsmittelformulierungen zusätzlich nichtionisches Tensid enthalten ist.

8. Verwendung nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß das nichtionische Tensid ausgewählt ist aus der Gruppe alkoxylierter Fettalkohole, die gegebenenfalls endgruppenverschlossen sind und/oder der Alkylpolyglycoside und/oder alkoxylierter Fettamine.

9. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß in den Reinigungsmittelformulierungen zusätzlich Alkalitätssponder enthalten sind.

10. Verwendung nach einem oder mehreren der Ansprüche 8 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponenten mit komplexbildenden Eigenschaften und die nichtionischen Tenside gegebenenfalls zusammen mit weiteren Hilfsstoffen, wie Lösungsvermittlern entweder

a) in einer einzigen vorzugsweise alkalischen Reinigungsmittelformulierung enthalten sind, die nach Verdünnen mit Wasser um einen Verdünnungsfaktor die Reinigungslösung ergibt, oder

b) separat in zwei verschiedenen Reinigungsformulierungen untergebracht sind, die zur Herstellung der Reinigungslösung mit Wasser um einen gleichen oder zwei verschiedene Verdünnungsfaktoren verdünnt und zusammengebracht werden, oder zuerst zusammengebracht und dann um einen Verdünnungsfaktor mit Wasser verdünnt werden,

so daß in der anwendungsfertigen Reinigungslösung 0,025 bis 50 g/L Komponenten mit komplexbildenden Eigenschaften und 0,05 bis 5 g/L nichtionisches Tensid, bezogen auf die gesamte Reinigungslösung, enthalten sind.

11. Reinigungsmittelformulierungen auf Basis von Polyasparaginsäure und Gluconsäure.

12. Reinigungsmittelformulierungen nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß in den Reinigungsmittelformulierungen zusätzlich ein nichtionisches Tensid enthalten ist.

13. Reinigungsmittelformulierung nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das nichtionische Tensid ausgewählt ist aus der Gruppe alkoxylierter Fettalkohole, die gegebenenfalls endgruppenverschlossen sind und/oder der Alkylpolyglycoside und/oder alkoxylierter Fettamine.

14. Reinigungsmittelformulierungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 11 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß in den Reinigungsmittelformulierungen zusätzlich ein oder mehrere Alkalitätssponder enthalten sind.

15. Reinigungsmittelformulierungen nach einem oder mehreren der Ansprüche 11 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß in den Reinigungsmittelformulierungen 0,1-30 Gew.-% Polyasparaginsäure und 0,1 bis 50 Gew.-% Gluconsäure, bezogen auf das Gesamtgewicht der Reinigungsmittelformulierung, enthalten sind.

BEST-AVAILABLE COPY

- Leerseite -

THIS PAGE BLANK (USPTO)